

Green mixed-crystal pigments of the quinacridonequinone series, processes for their preparation and their use

Publication number: DE3623335
Publication date: 1988-01-21
Inventor: SPIETSCHKA ERNST DR (DE); PROKSCHY FRANK DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: **C09B67/22; C09B67/00;** (IPC1-7): C09B67/22; C08K5/34; C09B7/02; C09B15/00; C09B48/00; C09B67/20; C09B67/52; C09D17/00; C08J3/20; C08K5/34; C08L23/02
- european: C09B67/00M
Application number: DE19863623335 19860711
Priority number(s): DE19863623335 19860711

[Report a data error here](#)

Abstract of DE3623335

Green mixed-crystal pigments of the quinacridonequinone series, comprising 99-60 mole per cent of a quinacridonequinone of the general formula (1) in which R is a hydrogen, fluorine, chlorine or bromine atom or an alkyl(C1-C4), trifluoromethyl, carboxamido, N-monoalkyl-(C1-C4)-carboxamido, N,N-dialkyl-(C1-C4)-carboxamido or nitro group, and m and n are each an identical or different number from 1 to 4, and 1-40 mole per cent of substituted or unsubstituted indigo of the general formula (2) in which R' is a hydrogen, fluorine, chlorine or bromine atom or an alkyl(C1-C4) group and m and n are as defined above, where the substituted or unsubstituted indigo is incorporated into the crystal lattice of the quinacridonequinone; processes for their preparation and their use for colouring natural and synthetic materials and paints.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3623335 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 23 335.8
㉑ Anmeldetag: 11. 7. 86
㉒ Offenlegungstag: 21. 1. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C 09 B 67/22

C 09 B 67/20
C 09 B 67/52
C 09 B 48/00
C 09 B 7/02
C 09 B 15/00
C 09 D 17/00
C 08 K 5/34
// (C 08 J 3/20,
C 08 K 5:34,
C 08 L 23:02)

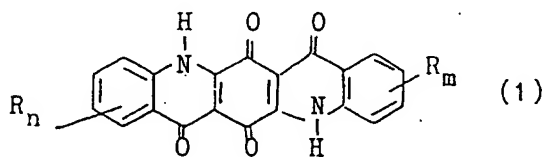
DE 3623335 A1

㉓ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

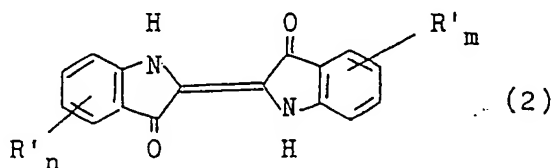
㉔ Erfinder:
Spietschka, Ernst, Dr., 6270 Idstein, DE; Prokschy,
Frank, Dr., 6230 Frankfurt, DE

⑤4 Grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, bestehend aus 99-60 Molprozent eines Chinacridonchinons der allgemeinen Formel (1)



worin R ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C₁-C₄)-, Trifluormethyl-, Carbonsäureamid-, N-Monoalkyl(C₁-C₄)-carbonsäureamid-, N,N-Dialkyl(C₁-C₄)-carbonsäureamid- oder Nitrogruppe bedeutet, und m und n eine Zahl von 1-4 ist, wobei m und n gleich oder verschieden sein können, und 1-40 Molprozent von ggf. substituiertem Indigo der allgemeinen Formel (2)



worin R' ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C₁-C₄)-gruppe bedeutet, m und n die vorstehend genannte Bedeutung hat, wobei der ggf. substituierte Indigo in das Kristallgitter des Chinacridonchinons eingebaut ist, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Anfärben natürlicher und synthetischer Materialien und Lacke.

DE 3623335 A1

Patentansprüche

1. Grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, bestehend aus 99–60 Molprozent eines Chinacridonchinons der allgemeinen Formel (1)

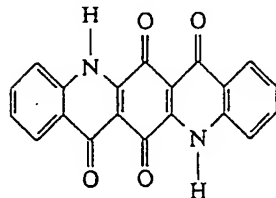


in welcher R ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C₁–C₄)-, Trifluormethyl-, Carbonsäureamid-, N-Monoalkyl(C₁–C₄)-carbonsäureamid-, N,N-Di-alkyl(C₁–C₄)-carbonsäureamid- oder Nitrogruppe bedeutet, und m und n eine Zahl von 1–4 ist, wobei m und n gleich oder verschieden sein können, und 1–40 Molprozent von ggfs. substituiertem Indigo der allgemeinen Formel (2)

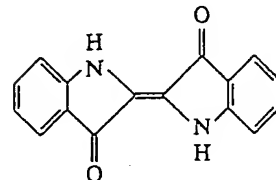


in welcher R' ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C₁–C₄)-gruppe bedeutet, m und n die vorstehend genannte Bedeutung hat, wobei der ggfs. substituierte Indigo in das Kristallgitter des Chinacridonchinons eingebaut ist.

2. Grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, bestehend aus 99–70 Molprozent Chinacridonchinon der Formel



und 1–30 Molprozent Indigo der Formel



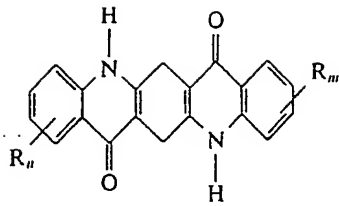
wobei der Indigo in das Kristallgitter des Chinacridonchinons eingebaut ist.

3. Grüne Mischkristallpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine oder zwei weitere Verbindungen im Kristallgitter des Chinacridonchinons enthalten aus der Reihe der

(a) Chinacridone der allgemeinen Formel (3)

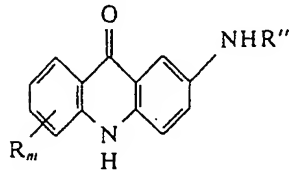


(b) 6,13-Dihydrochinacridone der allgemeinen Formel (4)



(4)

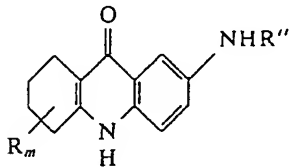
(c) Acridone der allgemeinen Formel (5)



(5)

und/oder

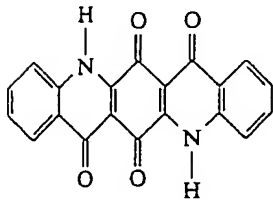
(d) 1,2,3,4-Tetrahydroacridone der allgemeinen Formel (6)



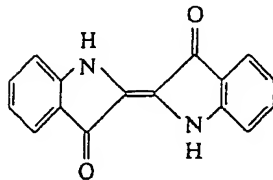
(6)

worin R'' ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C₁—C₄)-Phenyl-, Toly-, Naphthyl- oder Pyridylgruppe bedeutet, und R, m und n die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben.

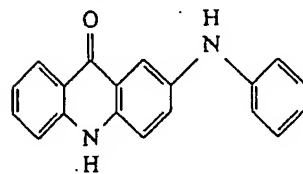
4. Mischkristallpigmente nach Anspruch 3, bestehend aus 98—60 Mol Chinacridonchinon der Formel



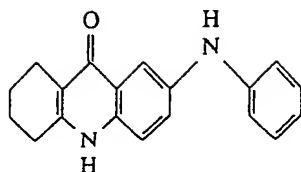
1—20 Molprozent Indigo der Formel



und insgesamt 1—20 Molprozent einer Verbindung der Formel



und/oder einer Verbindung der Formel



wobei der Indigo und die Acridonderivate in das Kristallgitter des Chinacridonchinons eingebaut sind.

5. Verfahren zur Herstellung der Mischkristallpigmente von Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der dort genannten allgemeinen Formeln in der 5- bis 20-fachen Gewichtsmenge einer Säure, der gegenüber die genannten Verbindungen bei den jeweils angewandten Temperaturen innerhalb des Bereichs von -10°C bis 150°C löst und die erhaltene Lösung anschließend nur Hydrolyse auf die 5- bis 20-fache Gewichtsmenge Wasser von 0 bis 50°C , bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Säure (100%ig), gibt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die dort genannten Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Trichloressigsäure oder Trifluoressigsäure löst.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die dort genannten Verbindungen bei -10°C bis 40°C in 96—100%iger Schwefelsäure löst.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Hydrolyse die schwefelsaure Lösung der Verbindungen kontinuierlich in einen Strahl kalten Wassers einleitet.

9. Verwendung der Mischkristallpigmente von Ansprüchen 1—4 zum Anfärben natürlicher und synthetischer Materialien und Lacke.

Beschreibung

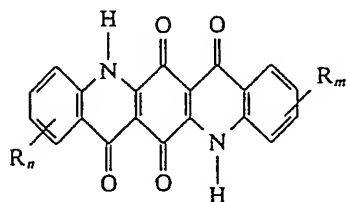
Gegenstand der Erfindung sind grüne Mischkristallpigmente von Chinacridonchinonen mit Indigo oder einem Indigoderivat, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Pigmentieren synthetischer und natürlicher Materialien.

Mischkristalle von Chinacridonchinonen mit verschiedenen Polycyclen, wie Chinacridonen und/oder Dihydrochinacridonen (US-PS 36 86 009), Acridonderivaten (US-PS 42 86 998) und N,N'-Diphenyl-p-phenyldiaminderivaten (US-PS 33 41 345), sind schon seit geraumer Zeit bekannt. Unter einem Mischkristall oder einer festen Lösung versteht man dabei, daß eine oder mehrere Komponenten im Kristallgitter einer "Wirtsverbindung" vorliegen. Das Röntgenbeugungsdiagramm eines Mischkristalls zeigt nur das geringfügig verschobene Kristallgitter der "Wirtsverbindung" und unterscheidet sich damit vom Röntgenbeugungsdiagramm der entsprechenden mechanischen Mischung, in welchem die Komponenten nebeneinander nachweisbar sind.

Den vorstehend erwähnten Verbindungen, die in das Kristallgitter von Chinacridonchinonen eingebaut wurden, ist gemeinsam, daß sie sich alle von der Chinacridonstruktur ableiten lassen.

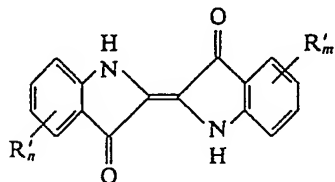
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß auch Indigo oder ein Indigoderivat, die strukturell nur wenig mit dem Chinacridonsystem verwandt sind, in das Kristallgitter von Chinacridonchinonen eingebaut werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit neue grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, bestehend aus 99—60 Molprozent eines Chinacridonchinons der allgemeinen Formel (1)



(1)

in welcher R ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)-, Trifluormethyl-, Carbonsäureamid-, N-Monoalkyl(C_1-C_4)-carbonsäureamid-, N,N-Dialkyl-(C_1-C_4)-carbonsäureamid- oder Nitrogruppe bedeutet, und m und n eine Zahl von 1—4 ist, wobei m und n gleich oder verschieden sein können, und 1—40 Molprozent von ggfs. substituiertem Indigo der allgemeinen Formel (2)

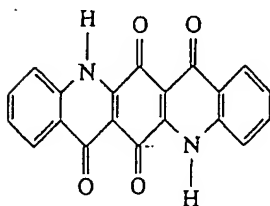


(2)

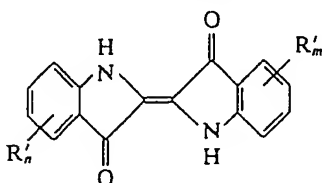
in welcher R' ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Alkyl(C_1-C_4)-gruppe bedeutet, m und n die vorstehend genannte Bedeutung hat, wobei der ggfs. substituierte Indigo in das Kristallgitter des Chinacri-

donchinons eingebaut ist.

Besonders wertvoll sind solche neue grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, die aus 99—70 Molprozent des Chinacridonchinons der Formel



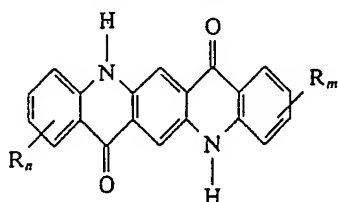
und aus 1—30 Molprozent Indigo der Formel



bestehen, wobei der Indigo im Kristallgitter des Chinacridonchinons vorliegt.

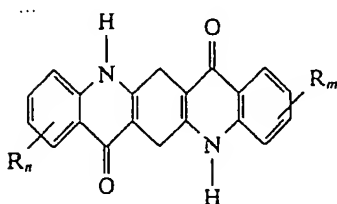
Weiterhin betrifft die Erfindung neue grüne Mischkristallpigmente der Chinacridonchinon-Reihe, die neben dem ggfs. substituierten Indigo der genannten allgemeinen Formel (2) eine oder zwei weitere Verbindungen im Kristallgitter des Chinacridonchinons der genannten allgemeinen Formel (1) enthalten, und zwar solche aus der Reihe der

(a) Chinacridone der allgemeinen Formel (3)



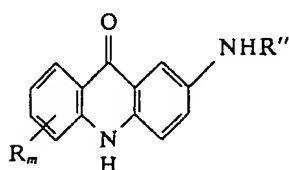
(3)

(b) 6,13-Dihydrochinacridone der allgemeinen Formel (4)



(4)

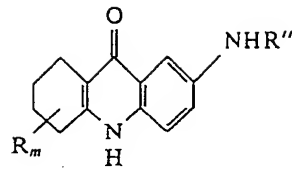
(c) Acridone der allgemeinen Formel (5)



(5)

und/oder

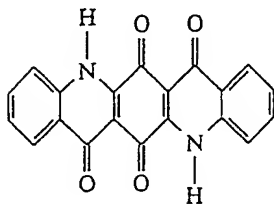
(d) 1,2,3,4-Tetrahydroacridone der allgemeinen Formel (6)



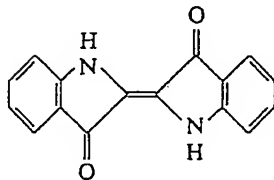
(6)

worin R'' ein Wasserstoffatom, eine Alkyl(C₁–C₄)-gruppe, Arylgruppe, wie beispielsweise eine Phenyl-, Toluyl- oder Naphthylgruppe, oder eine Heteroarylgruppe, wie beispielsweise eine Pyridylgruppe bedeutet, und R, m und n die weiter oben angegebenen Bedeutungen haben.

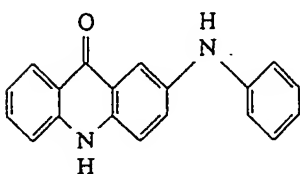
Hiervon sind besonders wertvoll grüne Mischkristallpigmente, die aus 98–60 Molprozent des Chinacridonchinons der Formel



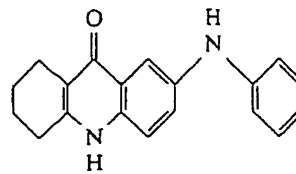
1–20 Molprozent Indigo der Formel



und
1–20 Molprozent eines Acridonderivats der Formel



und/oder



bestehen, wobei die zugesetzten Komponenten im Kristallgitter des Chinacridonchinons vorliegen.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der genannten neuen Mischkristallpigmente, indem man die Verbindungen der genannten Formeln (1) und (2) und ggfs. (3) bis (6) in der 5- bis 20-fachen Gewichtsmenge einer Säure, der gegenüber die genannten, zu lösenden Verbindungen bei den jeweils angewandten Temperaturen inert sind, löst und anschließend durch Eingießen der Lösung in die 5- bis 20-fache Gewichtsmenge Wasser von 0 bis 50°C, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Säure (100-%ig), hydrolysiert. Zum Lösen der genannten Verbindungen kommen beispielsweise 96–100-%ige Schwefelsäure, Polyphosphorsäure, Trichloressigsäure und Trifluoressigsäure in Betracht. Das Lösen der Verbindungen in den Säuren kann, in Abhängigkeit der angewandten Säure, bei Temperaturen von –10°C bis 150°C vorgenommen werden. Bei Anwendung 96–100-%iger Schwefelsäure erfolgt das Lösen zweckmäßigerweise bei Temperaturen von –10°C bis 40°C, vorzugsweise bei etwa 0°C, d. h. bei relativ niedrigen Temperaturen, um eine Sulfierung des Indigo bzw. Indigoderivats zu vermeiden.

Die Hydrolyse kann so vorgenommen werden, daß man die saure Lösung, beispielsweise die schwefelsaure Lösung auf Eiswasser gibt oder, vorteilhafter, indem man die saure, beispielsweise schwefelsaure Lösung und Wasser kontinuierlich zusammenbringt, beispielsweise durch kontinuierliches Einleiten der schwefelsauren Lösung in einen Strahl kalten Wassers, wodurch im Zeitpunkt der Hydrolyse vergleichbare pH-Bedingungen gewährleistet werden.

Die erhaltenen Produkte eignen sich zum Pigmentieren von synthetischen und natürlichen Materialien, wie beispielsweise Polyolefinen und Lacken.

Obwohl die Kombination eines gelben mit einem blauen Pigment eine grüne Mischung erwarten läßt, so unterscheidet sich der Mischkristall doch erheblich von der mechanischen Mischung hinsichtlich Coloristik und Anwendbarkeit. So zeigt beispielsweise der Mischkristall aus Chinacridonchinon und Indigo im Molverhältnis 93 : 7 eine kräftige grüne Farbe, während die entsprechende mechanische Mischung einen schmutzigen braunen

Farbton aufweist. Das Remissionsspektrum des Mischkristalls zeigt einen Kurvenverlauf, der dem des Chlorophylls sehr ähnlich ist. Die mechanische Mischung zeigt beim Überlackieren mit einem Weißlack ein deutliches "Ausbluten" von Indigo, was beim Mischkristall praktisch nicht der Fall ist.

Die Verbesserung der manchmal mangelhaften Licht- und Wetterechtheit dieser Pigmente erfolgt durch Zusatz von Verbindungen, wie sie eingangs als schon bekannte Substanzen erwähnt wurden, die sich in das Kristallgitter von Chinacridonchinonen einbauen lassen (Derivate des Chinacridons US-PS 36 86 009, des N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamins US-PS 33 41 345, des Acridons US-PS 42 86 998). Ganz besonders wirksam erweisen sich dabei Derivate des 2-Anilinoacridons (US-PS 42 86 998; EP 00 28 445; Kalb, Ber. d. dt. chem. Ges. 43, S. 2209 (1919)). Man erhält bei Zusatz der letztgenannten Verbindungen eine Verbesserung des ΔE -Werts von 15 (nach 500 Stunden) auf 3–4 (nach 2000 Stunden). Der Verlauf der Remissionskurve des Mischkristalls aus Chinacridonchinon und Indigo wird durch diesen Zusatz nicht beeinflusst.

ΔE ist ein Maß für die Licht- und Wetterechtheit eines Pigments und gibt den Unterschied zwischen den Farborten der bewitterten und unbewitterten Probe an (DIN 6174). Je kleiner dieser Wert nach einer bestimmten Zeit ist, umso besser ist die Licht- und Wetterechtheit des betreffenden Pigments. Brauchbare Pigmente besitzen nach 2000 Stunden Bewitterung einen ΔE -Wert in der Größenordnung von < 5 .

Die Bewitterungen wurden mit dem Gerät Xenotest X 1200 W der Firma Original Hanau Heraeus GmbH in einem TSA-Lacksystem (1 : 1-TiO₂-Aufhellung) durchgeführt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Mengen sind Gewichtsmengen.

Beispiel 1

15,4 Teile Chinacridonchinon und 1,31 Teile Indigo werden in 140 Teilen 96-%iger H₂SO₄ bei 5°C gelöst, durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 1400 Teile Eiswasser hydrolysiert und anschließend 2 Stunden auf 80–90°C erwärmt. Nach Absaugen, Neutralwaschen und Trocknen (60°C/267 hPa 200 Torr) erhält man 15,7 Teile eines grünen Pigments, dessen Röntgenbeugungsdiagramm nur das Kristallgitter des Chinacridonchinons zeigt, während der Indigo nicht nachzuweisen ist.

Beispiel 2

61,6 Teile Chinacridonchinon werden in 600 Teilen 96-%iger H₂SO₄ gelöst und zu der erhaltenen Lösung bei 0–5°C 5,24 Teile (20,0 mmol) Indigo zugesetzt. Anschließend wird 5 Minuten in diesem Temperaturbereich verrührt. Dann wird hydrolysiert, indem man die schwefelsaure Lösung über ein T-Stück in einen Strahl kalten Wassers (ca. 7000 Teile) einfließen läßt. Dann wird die Suspension 2 Stunden auf 80–90°C erwärmt. Nach Aufarbeitung, wie in Beispiel 1 angegeben, erhält man 63,8 Teile eines grünen Pigments.

Beispiel 3

11,1 Teile Chinacridonchinon und 2,15 Teile (6,50 mmol) 4,4'-Dichlorindigo werden in 120 Teile 96-%iger H₂SO₄ bei Raumtemperatur gelöst und durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 600 Teile Eiswasser hydrolysiert. Nach zweistündigem Erwärmen der Suspension auf 80–90°C und Aufarbeiten wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man 12,9 Teile eines intensiv grünen Pigments.

Beispiel 4

12,0 Teile Chinacridonchinon und 1,45 Teile 4,4'-Dichlorindigo werden, wie in Beispiel 3 beschrieben, behandelt. Man erhält 12,8 Teile eines grünen Pigments, welches deutlich gelbstichiger als das gemäß Beispiel 3 erhaltene ist.

Die gemäß den Beispielen 1–4 erhaltenen Mischkristalle zeigen im Vergleich zu den entsprechenden mechanischen Mischungen deutlich reinere und kräftigere Färbungen und eine deutlich bessere Überlackierbarkeit.

Beispiel 5

14,8 Teile 2,9-Dimethylchinacridonchinon und 1,31 Teile Indigo werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, behandelt. Man erhält 15,3 Teile eines grau-grünen Pigments, dessen Röntgenbeugungsdiagramm nur die Reflexe des 2,9-Dimethylchinacridonchinons und nicht die des Indigo aufweist.

Beispiel 6

26,2 Teile 2,9-Dinitrochinacridonchinon werden in 280 Teilen 100-%iger H₂SO₄ gelöst. Nach Zusatz von 1,8 Teilen Indigo wird die schwefelsaure Lösung bei 0–5°C 10 Minuten gerührt. Die Hydrolyse erfolgt durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 2500 Teile Eiswasser und die Aufarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhält 26,5 Teile eines gelbgrünen Pigments.

Beispiel 7

15,0 Teile 2,9-Dichlorchinacridonchinon und 1,2 Teile Indigo werden, wie in Beispiel 6 beschrieben behandelt. Man erhält 15,6 Teile eines bräunlich-grünen Pigments.

Beispiel 8

9,0 Teile 3,10-Dichlorchinacridonchinon und 0,8 Teile Indigo werden, wie in Beispiel 6 beschrieben behandelt. Man erhält 9,2 Teile eines bräunlich-grünen Pigments.

Beispiel 9

13,7 Teile Chinacridonchinon, 1,6 Teile 6,13-Dihydrochinacridon und 1,31 Teile Indigo werden in 130 Teilen 96-%iger H_2SO_4 bei Raumtemperatur gelöst. Nach der Hydrolyse durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 650 Teile Eiswasser wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren. Man erhält 15,9 Teile eines grünen Pigments, dessen Röntgenbeugungsdiagramm nur die Reflexe des Chinacridonchinons aufweist.

Beispiel 10

15,4 Teile Chinacridonchinon und 1,56 Teile Chinacridon werden bei 10°C in 170 Teilen 96-%iger H_2SO_4 gelöst. Nach Zusatz von 1,31 Teilen Indigo wird durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 1400 Teile Eiswasser hydrolysiert und die Suspension 2 Stunden auf 90°C erwärmt. Nach Absaugen, Neutralwaschen und Trocknen erhält man 17,8 Teile eines braun-grünen Pigments.

Beispiel 11

15,4 Teile Chinacridonchinon, 1,31 Teile Indigo und 1,4 Teile 1,2,3,4-Tetrahydro-8-anilinoacridon werden in 170 Teilen 96-%iger H_2SO_4 bei 15°C gelöst, dann durch Eingießen in 1700 Teile Eiswasser hydrolysiert und, wie in Beispiel 10 beschrieben behandelt. Man erhält 17,4 Teile eines grünen Pigments.

Beispiel 12

15,4 Teile Chinacridonchinon, 1,31 Teile Indigo und 1,4 Teile 2-Anilinoacridon werden, wie in Beispiel 10 beschrieben, behandelt. Man erhält 17,9 Teile eines grünen Pigments.

Beispiel 13

15,4 Teile Chinacridonchinon, 1,31 Teile Indigo und 2,8 Teile 2-Anilinoacridon werden, wie in Beispiel 10 beschrieben, behandelt. Man erhält 18,5 Teile eines grünen Pigments.

Die nach den Beispielen 11–13 erhaltenen Produkte besitzen ein Remissionsspektrum, welches dem des Chlorophylls ähnlich ist, und zeigen im Röntgenbeugungsdiagramm nur die Reflexe des Chinacridonchinons.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Einflüsse der in den Beispielen 9–13 angewandten Zusatzverbindungen auf die Licht- und Wetterechtheit der resultierenden Pigmente (hinsichtlich Definition von ΔE siehe Seite 6, unten):

Beispiel	ΔE (nach 500 h)	ΔE (nach 2 000 h)
1	16	—
9	10	—
10	6,7	—
11	3,5	—
12	2,9	4,3
13	2,4	3,7

Beispiel 14

15,4 Teile Chinacridonchinon und 1,31 Teile Indigo werden bei 130°C in 300 Teile Polyphosphorsäure (83–84% P_4O_{10}) eingetragen und 1 Stunde bei dieser Temperatur verrührt. Nach Hydrolyse durch Eingießen der schwefelsauren Lösung in 1800 Teile Eiswasser, Absaugen, Neutralwaschen und Trocknen erhält man 16,0 Teile eines grünen Pigments.

Beispiel 15

15,4 Teile Chinacridonchinon, 0,78 Teile Chinacridon und 0,78 Teile 6,13-Dihydrochinacridon werden in 170 Teilen 96-%iger Schwefelsäure bei 10°C gelöst. Anschließend werden 1,31 Teile Indigo zugesetzt. Die schwefelsaure Lösung wird dann durch Eingießen in 1400 Teile Eiswasser hydrolysiert und die erhaltene Suspension 2 Stunden auf 90°C erwärmt. Man erhält nach Absaugen, Neutralwaschen und Trocknen 17,6 Teile eines grünen Pigments.

Beispiel 16

15,4 Teile Chinacridonchinon, 0,39 Teile 1,2,3,4-Tetrahydro-8-anilinoacridon und 1,01 Teile 2-Anilinoacridon werden in 170 Teilen 96-%iger Schwefelsäure bei 10–15°C gelöst. Anschließend werden 1,31 Teile Indigo zugesetzt. Nach Aufarbeitung gemäß Beispiel 15 erhält man 17,5 Teile eines grünen Pigments.